

376209

27 FEB



Memoria descriptiva

SECCION	
CLASIFICACION	C-07 C-08
SUBCLASIFICACION	F K

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de TENNECO CHEMICALS, INC.

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 280 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE ORGANO-ESTAÑO"

(Clase Internacional C08k C07f)

23.2.70.



La presente invención se refiere a estabilizadores de resinas de haluro de vinilo, y a composiciones resinosas estabilizadas con ellos. Más en particular, se refiere a composiciones de resina de policloruro de vinilo que se caracterizan por una estabilidad térmica y a la luz, color y transparencia excelentes.

Es bien sabido que las resinas de haluro de vinilo experimentan cambios indeseables cuando son expuestas al calor y a la luz, y que estos cambios conducen a decoloración y deterioro de las propiedades mecánicas de las composiciones. Dado que se requieren temperaturas elevadas para el tratamiento de estas resinas, y dado que están expuestas a la luz cuando son usadas subsiguientemente, es necesario incorporar en las composiciones de resina de haluro de vinilo estabilizadores que inhiban o eviten su deterioro cuando son expuestas a la luz y al calor.

Se ha propuesto gran número de compuestos como estabilizadores de composiciones de resina de haluro de vinilo. Sin embargo, en la mayoría de los casos estos compuestos no protegen adecuadamente a las composiciones, del deterioro resultante de exposición a tanto calor como luz. Por ejemplo, muchos compuestos de organoestaño son excelentes estabilizadores térmicos, pero no son eficaces para proteger a las composiciones frente al deterioro resultante de la exposición a radiaciones ultravioletas y otras. Otros compuestos son eficaces como estabilizadores a la luz, pero no evitan la degradación resultante del calentamiento prolongado de las composiciones resinosas.

30  
23.2.70.

376209





el monoéster apropiado de ácido maleico con un óxido de dialcohilestaño u óxido de difenilestaño. Esta reacción se efectúa generalmente en un disolvente, tal como benceno, tolueno o xileno.

5 Solo es necesario que haya una pequeña cantidad del compuesto de organoestaño presente en las composiciones de resina de haluro de vinilo de la invención. Se ha hallado que tan poco como 1% del estabilizador, basado en el peso de la composición, provocará una mejora  
10 apreciable de la estabilidad térmica y a la luz de la composición. Se puede usar aproximadamente 10% o más del estabilizador, pero estas cantidades mayores no proporcionan generalmente más mejora de las propiedades de la composición resinosa, y por esta razón no son usadas ordinaria-  
15 mente. Aunque la cantidad de estabilizador que proporcionará una estabilidad óptima térmica y a la luz depende de factores tales como la elección de los componentes estabilizadores y la elección de la resina de haluro de vinilo, en la mayoría de los casos se usa aproximadamente de 2 a  
20 5% del estabilizador, basado en el peso de la composición de resina de haluro de vinilo.

Los polímeros de haluro de vinilo que se pueden emplear en las composiciones de la invención son los productos resinosos obtenidos por polimerización de un  
25 haluro de vinilo en presencia o ausencia de un monómero copolimerizable. En el término "resina de haluro de vinilo", tal como aquí se usa, se incluyen homopolímeros de haluro de vinilo tales como policloruro de vinilo, polibromuro de vinilo y policloruro de vinilideno, así como  
30 copolímeros tales como los formados por polimerización de

23.2.70.

27 FEB 1970



un haluro de vinilo con un comonomero tal como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, metacrilato de metilo, fumarato o maleato de dialcoholo, y similares. El haluro de vinilo es ordinaria y preferiblemente el cloruro, pero también se pueden usar el bromuro y fluoruro. Los copolímeros útiles en la práctica de la invención son aquellos preparados con al menos 70% de haluro de vinilo y hasta 30% del comonomero. La invención es aplicable también a mezclas de policloruro de vinilo en proporción principal, con una proporción menor de otras resinas sintéticas, tales como polietileno clorado, ésteres de poliacrilato y polimetacrilato, y copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno.

La invención tiene particular valor en la estabilización de composiciones de policloruro de vinilo rígido, es decir, composiciones que son formuladas para soportar temperaturas de al menos 177°C. Los sistemas estabilizadores de la invención pueden ser usados también con composiciones de resina de haluro de vinilo plastificada, de formulación usual, en las que no es requisito un punto de ablandamiento alto. Se puede usar cualquiera de los bien conocidos plastificantes de resinas de haluro de vinilo, incluyendo ftalato de dioctilo, sebacato de tibutilo, fosfato de tricresilo y fosfato de octil difenilo.

Además de los ingredientes descritos, las composiciones resinosas estabilizadas pueden contener otros aditivos de resina, tales como pigmentos, extensores, lubricantes, coadyuvantes de tratamiento, disolventes, tintes, y otros estabilizadores térmicos y a la luz, en las

30  
23.2.70.

376209

27 FEB 1970



cantidades ordinariamente empleadas para los fines indicados.

5 Las composiciones estabilizadas de resina de haluro de vinilo pueden ser preparadas por cualquier método usual. Generalmente se prefiere mezclar el estabilizador con la resina de haluro de vinilo usando rodillos de mezcla de plástico, a una temperatura a la que la mezcla sea fluida, y amasar la composición en un mezclador de dos rodillos, a de 149 a 205°C, durante el tiempo suficiente para formar una hoja homogénea. El plastificante, si se emplea alguno, y demás aditivos, pueden ser incorporados con el estabilizador. La composición estabilizada puede ser retirada luego del mezclador, en forma de hoja o película del espesor deseado, que puede ser usada como tal o ser sometida a un tratamiento de pulido o engofrado.

15 La invención se ilustra más por los ejemplos que siguen. En estos ejemplos todas las partes y tantos por ciento son partes y tantos por ciento en peso.

20 Ejemplo 1

Se añadieron 68,7 g (0,70 moles) de anhídrido maleico a una mezcla de 50,5 g (0,70 moles) de alcohol crotilico (2-buten-1-ol) y 50,0 g de benceno. Esta mezcla fue calentada a de 70 a 100°C durante 1 hora, y luego fue enfriada a 60°C. Se añadieron a esta mezcla de reacción 25 87,1 g (0,35 moles) de óxido de di-n-butilestaño. La mezcla de reacción fue calentada a su temperatura de reflujo, hasta que se hubieron recogido 6,0 ml de agua en la purga de agua Dean-Stark. El benceno fue eliminado por destilación bajo presión atmosférica, y el producto fue filtrado.

30  
23.2.70.



El bis-(monobutenilmaleato) de di-n-butilestaño obtenido fue un líquido amarillo pálido, transparente, que contenía 20,8% de Sn.

#### Ejemplo 2

5                   Se añadieron 56,4 g (0,58 moles) de anhídrido  
maleico a una mezcla de 77,2 g (0,58 moles) de alcohol  
cinnámico (3-fenil-2-propen-1-ol) y 50,0 g de benceno.  
Esta mezcla fue calentada a de 70 a 100°C durante 1 hora,  
y luego fue enfriada a 60°C. Se añadieron a esta mezcla  
10 de reacción 71,5 g (0,29 moles) de óxido de di-n-butiles  
taño. La mezcla de reacción fue calentada a su temperatu  
ra de reflujo hasta que se recogieron 4,5 ml de agua en  
la purga de agua Dean-Stark. El benceno fue retirado por  
destilación bajo presión atmosférica, y el producto fue  
15 filtrado. Por enfriamiento, el bis-(monocinnamilmaleato)  
de di-n-butilestaño se convirtió en un sólido vítreo ama  
rillo transparente, Contenia 17,0% de Sn.

#### Ejemplo 3

A una mezcla de 100 partes de policloruro de  
20 vinilo (Tenneco 10R), 15 partes de un terpolímero de acri  
lonitrilo-butadieno-estireno (Blendex 401), 4 partes de  
poliacrilonitrilo (Acryloid K-120N), 1,35 partes de mono  
rricinoleato de glicerilo, y 0,5 partes de estearato de  
estearilo, se añadieron 2,8 partes de uno de los estabi  
25 lizadores de la invención, o un estabilizador comparativo.

Las mezclas fueron mezcladas a temperatura am  
biente, y luego fueron cargadas en un mezclador de dos ro  
dillos, calentado con vapor de agua, cuya superficie de  
rodillo fue mantenida a 171°C. Las mezclas fueron amasa  
30 das durante 5 min, y luego fueron retiradas del mezclador

23.2.70.

376209

27 FEB 1970



5 en forma de hojas flexibles homogéneas de 1,14 mm de espesor. La resistencia de las composiciones a la degradación resultante de exposición a radiación ultravioleta fue determinada poniendo muestras de 25,4 x 25,4 mm, que habían sido cortadas de la hoja amasada en un acelerómetro de degradación ultravioleta, y retirando muestras periódicamente hasta que había tenido lugar una degradación considerable, como lo indica el cambio de color.

10 En las tablas I y II se usa una escala numérica para describir el color de las muestras, indicando la clasificación 1 un amarillo muy claro e indicando la clasificación 12 un marrón muy oscuro o negro. Los números usados en las tablas corresponden a los números del comparador de colores Gardner.

23.2.70.

376209

23.2.70.

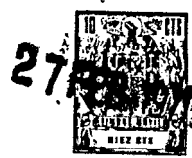
Tabla I

Ej. n.º	Estabilizador	Color tras el número indicado de horas en el acelerómetro de degradación ultravioleta								
		0	119	214	259	276	347	414	510	
3A	bis-(monobutenilmaleato) de di-n-butilestano	2	2+	3	3	3	4	5	7	
3B	bis-(monocinnamilmaleato) de di-n-butilestano	2	3	4	4	4	5	6	8	
Ej. Comp. 1	bis-(monobutilmaleato) de di-n-butilestano	2	4	6	7	7	9	12	12	
Ej. Comp. 2	bis-(monodecilmaleato) de di-n-butilestano	2	3	5	6	7	9	11	12	

376209

27F





Se halló en cada caso que la descoloración en aumento indicó también una fragilización de las muestras en aumento.

5 La estabilidad térmica de las composiciones fue determinada poniendo muestras de 25,4 x 25,4 mm, que habían sido cortadas de las hojas amasadas, en hornos de circulación forzada, a 177°C y a 191°C, y retirando las muestras periódicamente hasta que la degradación fue completa, como lo indica el cambio de color. Las composiciones de la invención y las composiciones comparativas tenían excelente estabilidad térmica a largo plazo; las composiciones de la invención (ej. nº 3A y 3B) eran superiores a las composiciones comparativas en cuanto a retención de color (10 a 50 min a ambas temperaturas).

15

#### Ejemplo 4

A una mezcla de 100 partes de policloruro de vinilo (Tenneco 200) y 0,2 partes de cera se añadieron 2,8 partes de un estabilizador de la presente invención o un estabilizador comparativo. El componente cera estaba constituido por partes iguales de ácidos grasos de cadena larga sintéticos parcialmente saponificados con calcio (cera Hoechst GL-3) y un éster de cera montana parcialmente saponificado con calcio (cera Hoechst OP). Las mezclas fueron mezcladas a temperatura ambiente y luego fueron cargadas en un mezclador de dos rodillos, calentado con vapor de agua, cuya superficie fue mantenida a 171°C. Las mezclas fueron amasadas durante 5 min, y luego fueron retiradas de los rodillos en forma de hojas flexibles homogéneas, de 1,14 mm de espesor. La resistencia de las composiciones a la degradación resultante de exposición a ra

30  
23.2.70.

27



diación ultravioleta fue determinada por el método descrito en el ejemplo 3. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 2.

23.2.70.

376209

23.2.70.

Tabla II

Ej. nº	Estabilizador	Color tras el número indicado de horas en el acelerómetro de degradación ultravioleta							
		0	70	90	165	186	327	395	700
4A	bis-(monobutenilmaleato) de di-n-butilestano	1	1+	1+	2	2	2+	3+	Verde claro
Ej. Comp. 3	bis-(monociclohexilmaleato) de di-n-butilestano	1	2+	3	4	4	6	8	12
Ej. Comp. 4	bis-(monoestearilmaleato) de di-n-butilestano	1	2	3	3+	4	6	9	12
Ej. Comp. 5	bis-(monobutilmaleato) de di-n-butilestano	1	2+	3	4	4	5	8	12

27 FEB 1970



376209

27 FEB 1969



5 Por los datos de las tablas I y II se verá que los compuestos de la invención son muy eficaces como estabilizadores a la luz ultravioleta, para composiciones de resina de policloruro de vinilo (ej. nº 3A, 3B y 4A), y que conservan su actividad como estabilizadores durante un período mucho mayor que el de los estabilizadores comparativos, cada uno de los cuales es un compuesto de organoestaño muy parecido (ej. comp. 1 a 5).

10 Cada uno de los otros compuestos de organoestaño de la invención puede ser usado de manera similar, en la producción de composiciones de resina de policloruro de vinilo estables al calor y a la luz.

15 Los términos y expresiones que se han empleado se usan como términos descriptivos, y no limitativos. En el uso de tales términos y expresiones no hay intención de excluir cualquier equivalente de las características mostradas y descritas, o de partes de ellas; sin embargo, se reconoce que dentro del ámbito de la invención reivindicada se pueden hacer diversas modificaciones.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 5 de Febrero de 1.969, bajo el número 796.901, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva que se

23.2.70.



15



1, en el cual cada R representa n-butilo, cada  $R_1$  representa hidrógeno y cada  $R_2$  representa fenilo.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual cada R representa n-butilo, cada  $R_1$  representa etilo y cada  $R_2$  representa metilo.

5.- Un procedimiento para la preparación de compuestos de organo-estaño.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

15 ABR. 1972

P.A.

*Alfredo de Lizasoain*  
FOLIO 15

376209